

La croissance des pyrocarbones

Xavier Bourrat, Jean-Marie Vallerot, Francis Langlais et Gérard L. Vignoles

Résumé Cet article fait la synthèse des recherches récentes dans le domaine des pyrocarbones. Ce sont les formes solides de carbone qui se déposent sur une surface chaude par craquage d'hydrocarbures liquides ou gazeux au-delà de 900 °C. Les applications touchent les matériaux composites, les biomatériaux ou les applications nucléaires. Très récemment, une étape importante a été franchie dans la connaissance de ces carbones grâce à une démarche pluridisciplinaire. Il en résulte une classification basée sur les mesures des défauts de réseau et d'anisotropie par spectroscopie Raman. Elle permet de relier de façon satisfaisante les mécanismes de croissance, les structures et les propriétés des pyrocarbones de basse température.

Mots-clés **Pyrocarbone, Raman, anisotropie, microscopie électronique en transmission (MET).**

Abstract **Growth of pyrocarbons**

This article is a synthetic survey of the recent researches in the field of pyrocarbons. They are the forms of carbon which deposit on hot surfaces above 900°C by cracking of hydrocarbons. Applications are in the fields of composite materials, nuclear reactors or biomaterials. Very recently, an important step was reached concerning the understanding of the growth processes. A classification of the low temperature pyrocarbons based on the measure of carbon defects and anisotropy using Raman spectroscopy provides a comprehensive relationship between the growth mechanisms, structures and properties of low temperature pyrocarbons.

Keywords **Pyrocarbon, Raman, anisotropy, transmission electron microscopy (TEM).**

Le dépôt chimique en phase vapeur des pyrocarbones

Si l'on porte un gaz carboné dans des conditions de température et de pression où il est hors d'équilibre, il se forme soit une espèce de carbone pulvérulent dans le gaz – *les noirs de carbone* –, soit un dépôt compact sur les parois chaudes – *le pyrocarbone* –, soit les deux simultanément. Il y a une certaine analogie avec les phénomènes plus familiers de la formation de la neige (nucléation en phase gazeuse) et du givre (nucléation et croissance sur le support). Les pyrocarbones sont déposés jusqu'à des températures de plus de 2 000 °C [1] pour les revêtements de surface. On parle de CVD (ou de CVI) pour « chemical vapor deposition » (infiltration) [2]. En CVI, les réactions de craquage sont conduites de manière à éviter la production de « noirs » en baissant la pression (1 à 10 kPa) et la température (environ 1 000 °C), ce qui favorise également le transfert de masse et le dépôt homogène dans toute la porosité [3].

Intérêt de l'industrie pour les pyrocarbones

Aujourd'hui, les pyrocarbones intéressent essentiellement trois industries. La première en tonnage concerne les composites carbone/carbone (C/C) [4], des matériaux qui résistent aux sollicitations mécaniques à très haute température. Ce sont les disques de freins d'avion (Messier Bugatti), les cols de tuyère pour les moteurs de fusée (Snecma Propulsion Solide), ou les corps de rentrée atmosphérique, etc. Pour ce faire, les fibres de carbone mises en forme (ou préformes) sont densifiées par CVI (~ 1 000 °C) comme le montre la *figure 1*. La France est un des leaders mondiaux dans le domaine des composites C/C (Groupe Snecma).

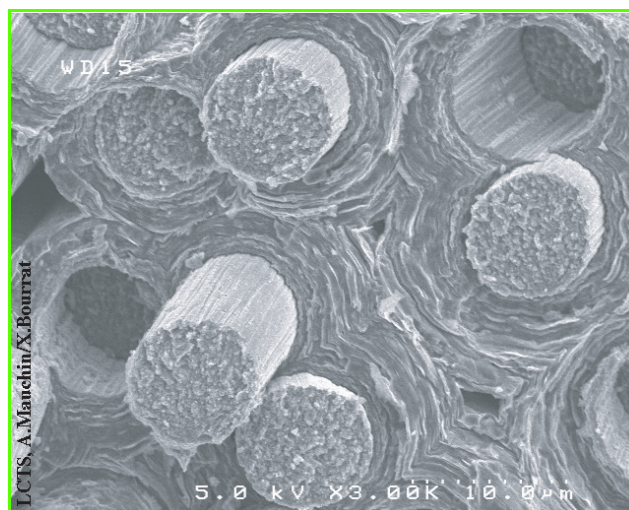


Figure 1 - Composite carbone/carbone : matrice de pyrocarbone renforcée par les fibres de carbone (image de microscopie électronique à balayage sur un faciès de rupture).

L'autre secteur, à très haute valeur ajoutée, concerne les revêtements de valves cardiaques (*figure 2a*) ou des petites prothèses osseuses (*figure 2b*) (Société Bioprofile en France). Le pyrocarbone est biocompatible : il forme un revêtement extrêmement étanche et antithrombose qui assure un excellent contact avec le sang. Ce pyrocarbone est obtenu par CVD en lit fluidisé à une température un peu plus élevée (~ 1 300 °C) avec des mélanges plus réactifs (acétylène/propylène au lieu de gaz naturel).

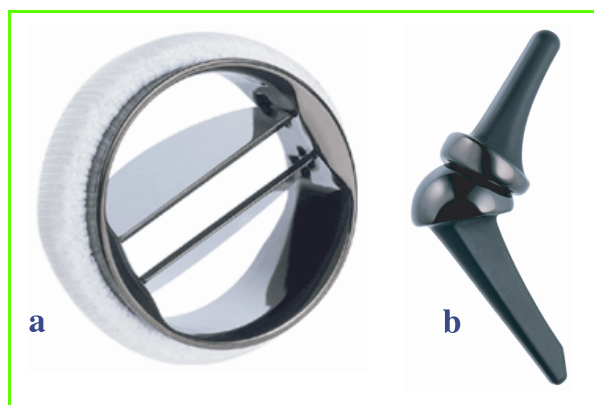


Figure 2 - a) Valve cardiaque en graphite revêtue de pyrocarbone isotrope ; b) Petite prothèse d'articulation interphalangienne. Le pyrocarbone isotrope a un excellent contact sur le cartilage et l'os arthrosé.

Enfin, la troisième application concerne les réacteurs nucléaires du futur : les générateurs dits à haute température (HTR) utiliseront également ces revêtements de pyrocarbone isotrope [5]. Le pyrocarbone joue alors le rôle de barrière de confinement, étanche aux radioéléments de fission, associé au carbure de silicium, comme le montre la figure 3.

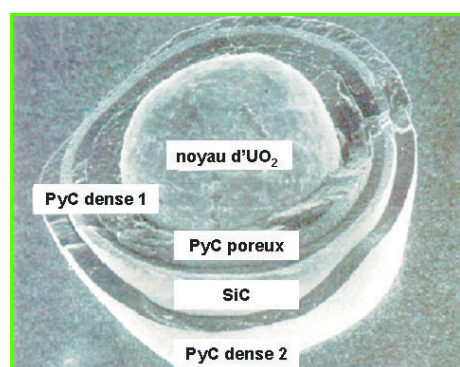


Figure 3 - Bille de combustible nucléaire (diamètre de 400 à 600 µm) entourée d'une multicouche de pyrocarbone et de carbure de silicium.

La recherche sur les pyrocarbones

Dans le monde, cette recherche suit deux voies. La première concerne le génie chimique et la mise au point de procédés nouveaux comme le procédé de caléfaction du CEA [6], la CVI pulsée en pression du Laboratoire des composites thermo-structuraux (LCTS) [7] ou le flux forcé aux États-Unis [8]. La deuxième voie de recherche concerne la compréhension et la modélisation des processus. Elle a lieu essentiellement en France et en Allemagne [9]. En France, l'essentiel des recherches se fait au LCTS, ainsi qu'au Laboratoire de combustion et systèmes réactifs d'Orléans. Le LCTS est un laboratoire mixte du CNRS et de l'Université Bordeaux 1 avec la Snecma et le CEA, où sont regroupés les spécialistes de différentes disciplines : chimie expérimentale, chimie théorique, approche structurale et mécanique de ces matériaux.

Modélisation des réactions lors de la pyrolyse

La modélisation des réactions mises en jeu lors de la pyrolyse des hydrocarbures est très proche de celle qui est développée pour les combustions incomplètes étudiées dans les contextes d'environnement (e.g. Département de chimie physique des réactions de l'Institut national polytechnique de Lorraine à Nancy). Dans un premier temps, on procède à une compilation la plus exhaustive possible des réactions élémentaires. Ensuite, l'examen des sensibilités permet d'éliminer les réactions et espèces intermédiaires qui ont peu d'importance dans les conditions considérées. On arrive alors à un mécanisme comprenant encore une cinquantaine d'espèces et 185 réactions. Celui-ci est validé directement par rapport aux mesures expérimentales (cf. encadré 1) ; de plus, il permet d'établir une « histoire de la maturation », comme illustrée à la figure 4, dans différentes conditions de pression de température et d'espèces sources pour des temps de résidence croissants.

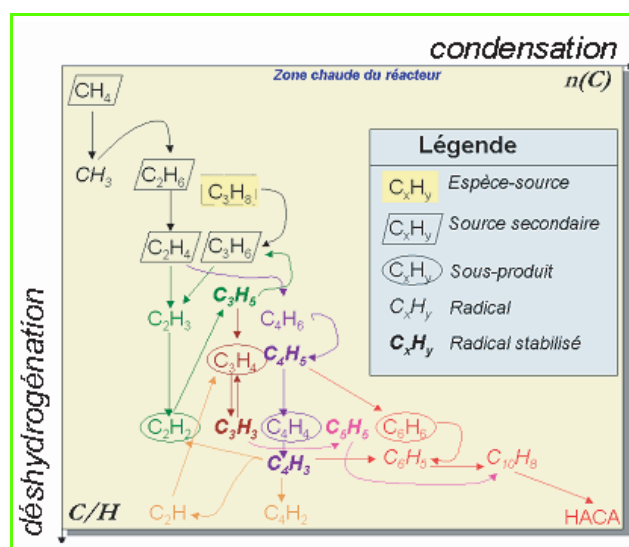


Figure 4 - Suites réactionnelles de déshydrogénation et de condensation lors du craquage du propane pour des temps de résidence de plus en plus grands aboutissant au mécanisme HACA (« hydrogen abstraction, condensation of acetylene »).

La modélisation s'intéresse également au transport en milieu libre et au couplage avec la diffusion au sein des préformes fibreuses. Le but est de modéliser la prise de masse dans la préforme fibreuse (fabrication d'un composite C/C pour disque de frein par exemple). Ces modèles sont validés par l'expérimentation.

Structure multiéchelle des pyrocarbones

La classification présentée ici propose de discriminer deux composantes dans l'organisation de ces matériaux paracrystallins : les défauts de structure du réseau graphitique, et l'anisotropie de la texture (figure 5). Ces deux mesures sont effectuées par spectroscopie Raman comme le détaille l'encadré 2. L'abscisse du diagramme représente l'anisotropie de la texture, R_A , qui varie entre 2,2 pour les pyrocarbones isotropes et plus de 8 pour les pyrocarbones

Encadré 1

Un réacteur instrumenté pour établir les diagrammes d'existence des structures, les compositions gazeuses et les cinétiques chimiques de dépôt

La complexité des processus à étudier a nécessité le développement d'un appareillage instrumenté. Le réacteur est de type piston à paroi chaude. L'alimentation en gaz se fait par le haut, tandis que les gaz de réaction sont pompés après passage dans un système régulant la pression. Les réactions se font en effet à basse pression totale, entre 0,5 et 10 kPa.

Le réacteur peut être couplé à une microbalance (*figure A*) pour les études cinétiques : on peut ainsi enregistrer la prise de masse en fonction du temps dans des conditions de dépôt variées. Le même réacteur peut être instrumenté avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'analyse de la phase gazeuse en espèces légères (*figure B*). Il possède une zone de prélèvement vers un chromatographe (CPG). On utilise également des prélèvements sur plaques pour les espèces les plus lourdes. De cette manière, on peut connaître la composition de la phase gazeuse en fonction du temps de séjour dans la zone chaude. Enfin, la structure des dépôts peut être directement analysée par microscopie électronique en transmission en utilisant une grille de carbone comme substrat.

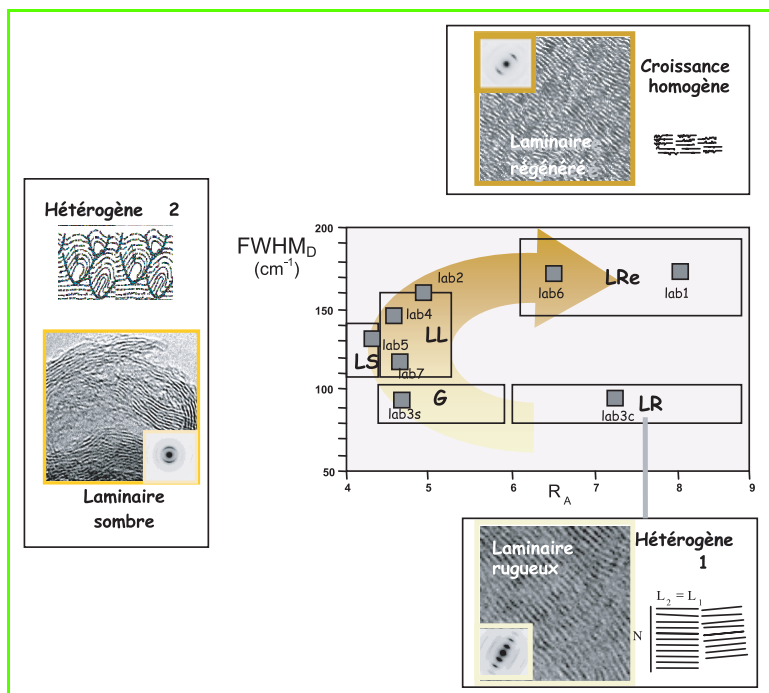
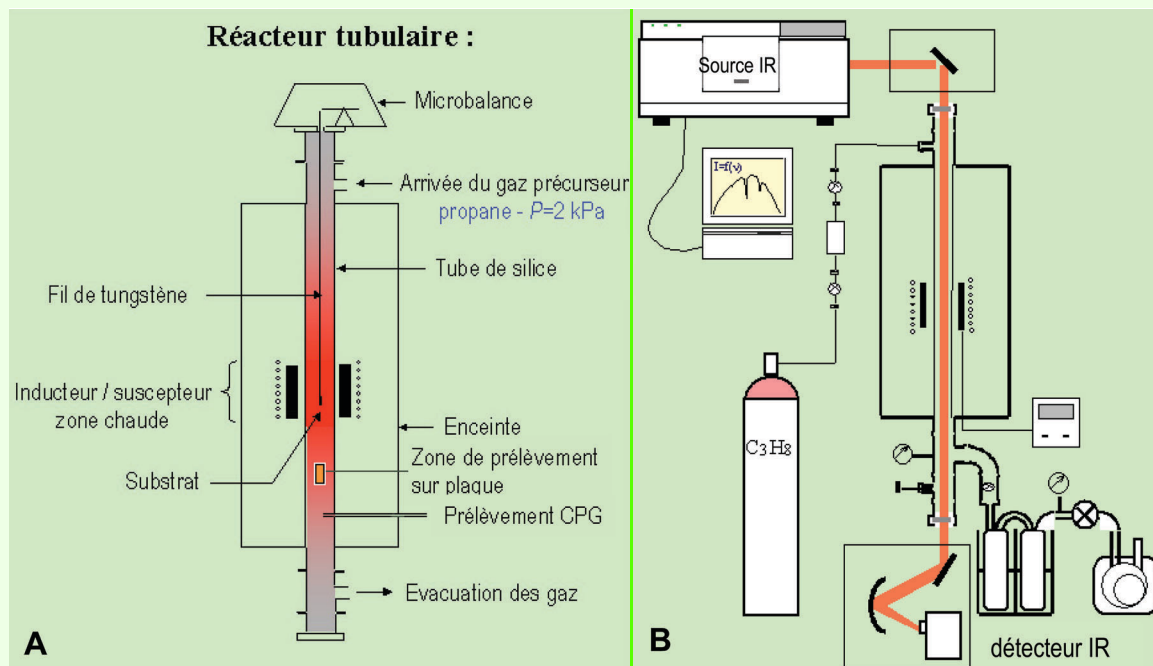


Figure 5 - Classification des pyrocarbones de basse température.

$FWHM_D$: largeur de la bande D en Raman en fonction de R_A , facteur d'anisotropie (la flèche indique la maturation croissante de la phase gazeuse). Les trois mécanismes principaux sont illustrés par la structure des pyrocarbones en diffraction électronique et haute résolution.

les plus anisotropes. L'ordonnée disperse les matériaux en fonction des défauts de réseau ($FWHM_D$).

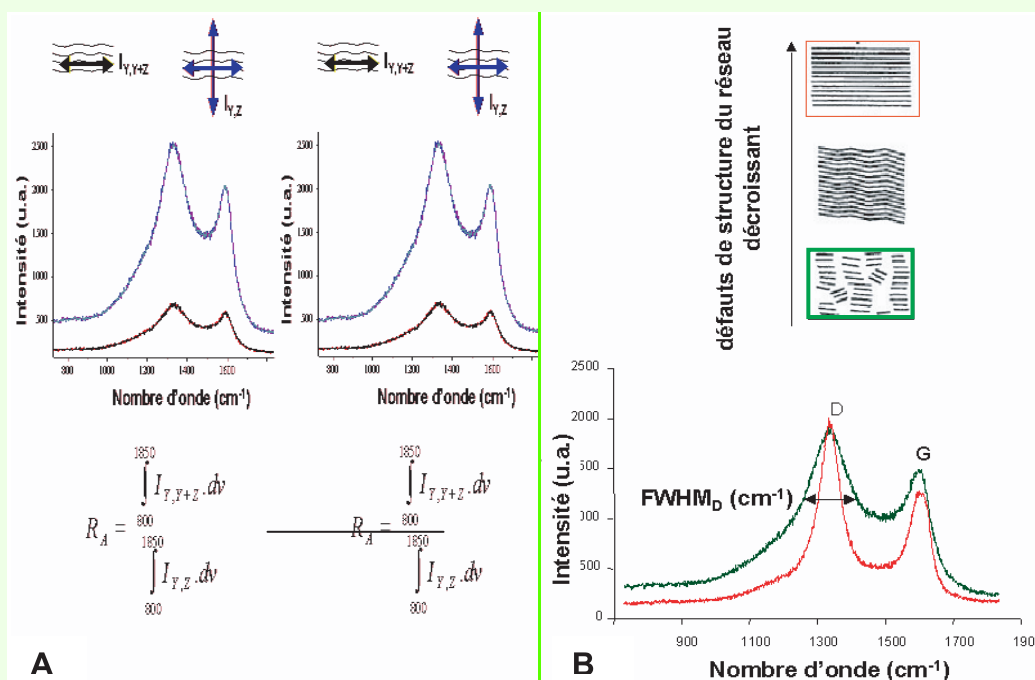
Les trois mécanismes de croissance (de basse température) qui sont connus à l'heure actuelle occupent chacun une zone de ce diagramme de la classification (*figure 5*). En fonction de la maturation du gaz source, ils conduisent aux trois formes suivantes : laminaire rugueux, laminaire sombre et laminaire régénéré [10].

- **Le laminaire rugueux (LR)** est très anisotrope (*figure 6*). Il se forme en CVI pour les temps de séjour très courts. Ce pyrocarbone est issu d'un mécanisme de croissance hétérogène. Dans ce cas, les espèces intermédiaires issues de la molécule source sont de petite taille et probablement de type radicalaire. Ce mécanisme, qui impliquerait chimisorption et déshydrogénation au cours de la réaction, forme un réseau de couches droites et bien empilées. La quantité de défauts résiduels due à ce mécanisme de croissance est faible.

- **Le laminaire régénéré (LRe)** a été découvert récemment [11] (*figure 6*). C'est également un pyrocarbone très anisotrope (R_A élevé) avec un réseau comprenant par contre les plus fortes concentrations de défauts mesurées. La microscopie

Encadré 2

Spectroscopie Raman polarisée



Un spectre Raman du premier ordre d'un carbone graphitique présente principalement deux bandes intenses : la bande G (mode E_{2g} de vibration du graphite) et la bande D. Les deux modes correspondent au même phonon optique, LO, et sont polarisés parallèlement aux plans de graphènes. Le rayonnement diffusé Raman est lui aussi polarisé parallèlement aux plans. En utilisant un analyseur croisé, il est possible d'enregistrer la diffusion des plans désorientés par rapport à la direction d'anisotropie. Le rapport des intensités, sans et avec analyseur (courbe bleue et rouge respectivement) entre 800 et 1 850 cm^{-1} permet de définir le facteur R_A qui caractérise l'anisotropie de la texture du pyrocarbone (figure A).

L'origine physique de la bande D des défauts est aujourd'hui expliquée grâce à la théorie de la double résonance [14-15] ; elle est depuis longtemps expérimentalement reliée à la présence de défauts. Nous proposons de quantifier les défauts des graphènes en mesurant l'élargissement des bandes correspondant au phonon LO. On choisit la bande D car elle est aisément déconvoluée ; sa largeur est inversement proportionnelle à la durée de vie du phonon. Cette durée de vie est d'autant plus courte que la densité de défauts dans les graphènes est grande. Ainsi FWHM_D diminue-t-il avec le balayage des défauts de réseau du carbone, par exemple lors d'un recuit à 2 000 °C comme l'illustrent les schémas de la figure B.



Figure 6 - Les trois grandes familles de pyrocarbones vues en microscopie optique au sein de composites. De gauche à droite : laminaire rugueux, laminaire sombre et laminaire régénéré.

électronique montre effectivement que les couches sont très bien orientées, mais qu'elles possèdent de nombreuses distorsions qu'il est possible maintenant de quantifier de façon relative par l'élargissement des pics de diffusion Raman : FWHM_D . Le laminaire régénéré se forme par un mécanisme de croissance homogène. Les temps de séjour sont élevés.

La phase gazeuse produit de grosses molécules, les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), qui se déposent par physisorption sur la surface de croissance. Les faibles diffusivité et réactivité de ces molécules en surface expliquent le piégeage de beaucoup de défauts et d'hydrogène dans le réseau.

• **Les laminaires sombres (LS)** occupent la gauche de ce diagramme. Ils sont faiblement anisotropes, donc avec les valeurs de R_A les plus faibles (figure 6). On constate que ces pyrocarbones possèdent des valeurs intermédiaires dans l'échelle des ordonnées. On a montré que la chute d'anisotropie de ces pyrocarbones est liée à une croissance hétérogène de grandes couches caractérisées par le piégeage de disclinaison : pentagones et heptagones dans le réseau hexagonal [12]. Les torsions en forme de « Ω » qui en résultent provoquent une « porosité structurelle » qui fait chuter la densité en même temps que l'anisotropie.

Entre ces trois groupes, des transitions apparaissent : la nature des espèces formées dans la phase gazeuse contrôle le (ou les) mécanisme(s) de croissance (pyrocarbones granulaires, G, ou laminaires lisses, LL).

Conclusion et perspectives

Les pyrocarbones regroupent une famille de carbones contenant jusqu'à 5 % d'hydrogène, déposés par des mécanismes variés, avec des structures très diverses qui reflètent une palette étendue de propriétés quelquefois antagonistes [13] : étanches ou poreux, avec des densités de 1 à 2,2, des conductivités ou des modules élastiques très variables, etc.

L'exploitation du spectre Raman apporte un progrès significatif dans la compréhension des mécanismes de croissance et de la formation des structures paracristallines de ces carbones graphitiques.

La recherche dans ce domaine est pluridisciplinaire. Les progrès se font grâce à des collaborations et des efforts prolongés (neuf thèses soutenues par l'industrie et le CNRS au cours de ce projet).

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil régional d'Aquitaine pour son soutien à travers divers contrats tout au long de ce projet, ainsi que Georges Chollon, Roger Naslain, René Pailler et Jacques Thebault pour leur contribution à divers aspects au cours de ces travaux. Que tous les doctorants et stagiaires qui ont participé à cette thématique soient associés ici, nommément : Cédric Descamps, Pascal Dupel, Olivier Féron, Damien Feuillu, Jérôme Lavenac, Hélène Le Poche, Arnaud Mouchon, Nicolas Reuge, Béatrice Trouvat et Jean-Marie Vallerot.

Références

- [1] Tombrel F., Rappeneau F., Préparation et structure des pyrocarbones, *Les Carbones*, A. Pacault (ed), Masson Paris, **1965**, p. 783.
- [2] Vignoles G.L., Langlais F., Descamps C., Mouchon A., Le Poche H., Reuge N., Bertrand N., CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surface and Coatings Technology*, **2004**, 188-189, p. 241.

- [3] Delhaès P., Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials, *Carbon*, **2002**, 40, p. 641.
- [4] Thebault J., Olry P., Les composites carbone/carbone, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. XX.
- [5] Bokros J.C., Deposition structure and properties of pyrolytic carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker Jr. (ed), 1969, 5, p. 1.
- [6] Houdayer M., Spitz J., Trau Van D., Increasing the density of a porous structure, Brevet français 81 22163, 1981.
- [7] Dupel P., Pailler R., Bourrat X., Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI, *Carbon*, 1995, 33, p. 1193.
- [8] Golecki I., Industrial carbon chemical vapor infiltration (CVI) processes, *World of Carbon*, P. Delhaès (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 112.
- [9] Hüttinger K.J., Fundamentals of chemical vapor deposition in hot wall reactors, *World of Carbon*, P. Delhaès (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 75.
- [10] Bourrat X., Structure of pyrocarbons, *World of Carbon*, P. Delhaès (ed), Taylor and Francis, 2003, 2, p. 159.
- [11] Bourrat X., Fillion A., Naslain R., Chollon G., Brendlé M., Regenerative laminar pyrocarbon, *Carbon*, 2002, 40, p. 2931.
- [12] Bourrat X., Lavenac J., Langlais F., Naslain R., The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon, *Carbon*, **2001**, 39, p. 2376.
- [13] Bourrat X., Structure in carbons and carbon artifacts, *Science of Carbon Materials*, H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso (eds), Universidad de Alicante, **2000**, Chap. 1.
- [14] Thomsen C., Reich S., Double resonant Raman scattering in graphite, *Physical Review*, 1999, B59(10), p. 6585.
- [15] Saito R., Jorio A., Souza-Filho A.G.T., Grueneis A., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes, *Physica*, **2002**, B323(1-4), p. 100.



X. Bourrat

Xavier Bourrat

est chargé de recherche CNRS à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans*.

Jean-Marie Vallerot

est post-doctorant au CEA**1.

Francis Langlais

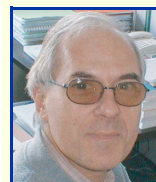
est chargé de recherche CNRS au LCTS**2.

Gérard L. Vignoles

est professeur de l'Université Bordeaux 1**3.



J.-M. Vallerot



F. Langlais



G.L. Vignoles

* Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Géosciences, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2.

Courriel : Xavier.Bourrat@univ-orleans.fr

** Laboratoire des composites thermo-structuraux (LCTS), 3 rue la Boétie, 33600 Pessac.

¹ Tél. : 05 56 84 47 16.

Courriel : vallerot@lcts.u-bordeaux1.fr

² Tél. : 05 56 84 47 28.

Courriel : langlais@lcts.u-bordeaux1.fr

³ Tél. : 05 56 84 47 34.

Courriel : vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr